

BEST AVAILABLE COPY

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05032865 A**

(43) Date of publication of application: **09.02.93**

(51) Int. Cl.

C08L 63/00
C08K 3/34
C08L 63/00

(21) Application number: **03190506**

(71) Applicant: **SUMITOMO BAKELITE CO LTD**

(22) Date of filing: **31.07.91**

(72) Inventor: **OI KEIJI**

(54) PHENOL RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN DIMENSIONAL STABILITY UNDER HEATING

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a phenol resin compsn. giving a molding material excellent in dimensional stability under heating, strengths, and electrical insulating properties by compounding a specific phenol resin, a specific epoxy resin, and a specific mica powder in a specified ratio.

CONSTITUTION: The title compsn. comprises a novolac

phenol resin pref. having a number-average mol.wt. of 800-1,200 and a free phenol content of 4% or lower, 20-30wt.% o-cresol novolac epoxy resin pref. having an epoxy equivalent of 200-250 and a softening point of at least 85°C pref. in an equivalent ratio of the phenol resin to the epoxy resin (the equivalent ratio of phenolic hydroxyl groups to epoxy groups) of 1.00-1.10, and 65-75wt.% mica powder having a mean flake diameter of 200-300 μ m.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-32865

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N J S	8416-4 J		
C 0 8 K 3/34		7167-4 J		
C 0 8 L 63/00	N K X	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-190506

(22)出願日 平成3年(1991)7月31日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 大井 慶二

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 耐熱寸法安定性に優れるフェノール樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 数平均分子量1000、フリーフェノール3%のノボラック型フェノール樹脂7部、エポキシ当量215、軟化点90℃のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂14部、及び平均フレーク径280μmのマイカ粉73部をその他の添加剤とともに配合後混合したものを熱ロールにより溶融混練し成形材料化する。

【効果】 従来得られなかった加熱寸法安定性(230℃、24時間)0.05%以下をアフターベーキングすることなしに実現することができるとともに、充分な強度、電気絶縁性を有しているため、自動車、電気分野において整流子あるいは集電環を成形するのに好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ノボラック型フェノール樹脂及びオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂20～30重量%と平均フレーク径200～300 μ mのマイカ粉65～75重量%からなるフェノール樹脂組成物。

【請求項2】 ノボラック型フェノール樹脂の数平均分子量800～1200で、フリーフェノールが4%以下、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ当量が200～250で軟化点が85℃以上である請求項1からなるフェノール樹脂組成物。

【請求項3】 ノボラック型フェノール樹脂とオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の当量比（フェノール水酸基当量／エポキシ当量）が1.00～1.10である請求項1又は2であるフェノール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱寸法安定性の優れたフェノール樹脂成形材料を与えるフェノール樹脂組成物に関し、特に自動車、電気分野に於ける整流子、集電環等の絶縁材に適したフェノール樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、自動車、電気分野での整流子、集電環等の電気絶縁材として耐熱寸法安定性に優れたアスベストをフィラーとしたフェノール樹脂組成物が長い間使用されてきた。最近では、アスベストフリー材としてガラス繊維をフィラーとしたフェノール樹脂成形材料に切り替わってきているが、部品の小型高性能化の要求に伴い、材料の耐熱寸法安定性の要求が一段と厳しくなっている。耐熱寸法安定性を改善する手段として、マイカ粉を使用することは公知であるが、例えば、ノボラック型フェノール樹脂とマイカ粉、あるいはマイカ粉とガラス繊維を配合した材料でも、加熱寸法変化率は0.1%以上収縮するものであり満足すべきものでない。

【0003】 最近の要求は、200～250℃の温度に曝されても、寸法変化率が $\pm 0.05\%$ 以下と非常に厳しく、これに対応するために徹底的に適度の加熱温度下でアフターベーキングをして使用しているのが実情である。しかし、これでは生産コストが高いので更に改善を要求されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は200～250℃の温度下での寸法安定性が $\pm 0.05\%$ 以下と優れているとともに、適度の強度、電気絶縁性を有し、自動車、電気分野に於ける整流子あるいは集電環を成形するのに適したフェノール樹脂組成物を提供することを目的としたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ノボラック型フェノール樹脂及びオルソクレゾールノボラック型エポキシ20～30重量%と平均フレーク径200～300

μ mのマイカ粉65～75重量%からなることを特徴とするフェノール樹脂組成物を要旨とするもので、それぞれの樹脂は、好ましくは数平均分子量が800～1200、フリーフェノールが4%以下のノボラック型フェノール樹脂およびエポキシ当量が200～250で、軟化点が80℃以上のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂であり、ノボラック型フェノール樹脂とオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の当量比が1.00～1.10であるフェノール樹脂組成物である。

10 【0006】 オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂は、エポキシ当量と同じでも軟化点の異なるグレードがあるが、軟化点の低いものは、成形時の収縮率が大きくて本発明の用途には適さない場合がある。又、ノボラック型フェノール樹脂についてはオルソ／パラ結合比

（O／P比）0.70～0.90のランダムノボラック、アルキル変性ノボラックの使用が可能である。又、これらの併用も可能である。好ましくは、数平均分子量が800～1200でフリーフェノール含有量が4%以下のものである。数平均分子量がこの範囲より小さいものは成形収縮率が大きくなり、大きいものは流れが小さくなり、実用上問題となる場合がある。フリーフェノール含有量が4%より多いものは硬化性を低下させるので、耐熱性が劣る傾向がある。

【0007】 次にノボラック型フェノール樹脂とオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂との配合比率であるが、当量比（フェノール水酸基当量／エポキシ当量）が大きくなると熱膨張係数は小さくなるが、耐熱性の尺度である熱変形温度が低くなる傾向があり、目的とする用途より当量比は1.00～1.10が最適である。

20 【0008】 以上の説明中、樹脂の特性値は以下の分析機器により測定した。

（1）ノボラック樹脂の数平均分子量

蒸気圧平衡法

（2）ノボラック樹脂のフリーフェノール

ガスクロマトグラフィー

（3）ノボラック樹脂のO／P比

NMRスペクトルの特定ピークの比率

【0009】 又、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の軟化点、エポキシ当量はメーカーカタログ値、ノボラック型フェノール樹脂の水酸基当量は107を使用した。

40 【0010】 次にフィラーであるマイカ粉であるが、マスコバイト（白雲母）、フロコバイト（金雲母）いずれも使用可能である。マイカ粉の場合平均フレーク径が小さい程収縮率が大きくなる傾向がある。又、平均フレーク径が大き過ぎると材料化が困難になったり、材料化できても成形するとプリスターが発生する問題から、平均フレーク径は請求項1のものでなくてはならない。又、マイカを予めシランカップリング剤等で処理しておく

50 材料化の際に作業性が良くなり、かつ強度が向上する。

特に強度が要求される場合、マイカ粉配合量の10重量%以下であればガラス繊維を使用することも可能である。

【0011】かかるフェノール樹脂組成物から成形材料を得る場合、通常これらの樹脂とフィラーの他に、電子のローンペアを有する2-メチルイミダゾール、トリフェニルフォスフィン等の硬化助剤を0.1~0.5重量%配合することにより硬化性を向上する。0.1重量%以下では硬化助剤の効果が十分でなく、0.5重量%以上では材料化の際のフローコントロールが困難で、得られた材料も成形性が良くない。

【0012】製造方法は上記の各原料を均一に混合した後、ロール、コニーダ、二軸押出機等の混練機単独又はロールと他の混練機との組み合わせで加熱混練し、粉碎して得られる。造粒機を組み合わせでペレットにすることも可能である。

【0013】本発明のフェノール樹脂組成物及びそれから得られた成形材料は、熱時の寸法安定性に優れているので、200~250℃に温度上昇する自動車、電気分野の小型高性能の整流子、集電環等の電気絶縁材として適用が可能である。

【0014】

【実施例】

実施例1

ノボラック型フェノール樹脂として、数平均分子量が1000、フリーフェノールが3%のものを、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、エポキシ当量

が215、軟化点が90℃のものを、また、マイカ粉として平均フレイク径が280 μ mのものを使用し、表1の配合割合に従って配合後混合したものを熱ロールにより溶融混練し成形材料化した。

【0014】実施例2

実施例1と同様のフェノール樹脂、エポキシ樹脂及びマイカ粉を使用し、表1の配合割合に従って配合後混合したものを熱ロールにより成形材料化した。

【0015】比較例1

実施例1と同様のフェノール樹脂、エポキシ樹脂及びマイカ粉を使用しているが、表1に示した通り、その配合比率が特許請求の範囲を外れるように配合後混合したものを、熱ロールにより材料化した。

【0016】比較例2

オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてエポキシ当量が215、軟化点が70℃のものを使用し、マイカ粉として平均フレイク径が40 μ mのものを使用した他は、実施例2と同様に混合混練し、成形材料化した。

【0017】比較例3

実施例1と同様のフェノール樹脂、エポキシ樹脂を使用しているものの、表1に示す通り、その当量比が1.9と特許請求の範囲を外れるよう配合したものであり、また、マイカ粉を使用していないものである。これについても、同様に混合、材料化した。

【0018】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ノボラック型フェノール樹脂 (数平均分子量1000、フリーフェノール3%)	7	9	11	9	13
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量215、軟化点80℃)	14	18	22		14
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量215、軟化点70℃)				18	
マイカ粉 (平均フレーク径=280μm)	13	67	61		
マイカ粉 (平均フレーク径=40μm)				67	
シリカ粉 (平均粒径=44μm)	5		5		67
ガラス繊維 (平均繊維長=300μm)		5		5	5
2-メチルイミダゾール		0.3	0.3	0.3	0.3
トリフェニルホスフィン	0.3				
ステアリン酸亜鉛	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
成形収縮率 %	0.36	0.38	0.45	0.55	0.67
加熱寸法変化率(230℃、24時間) %	+0.05	+0.04	+0.12	+0.16	+0.13
熱膨張係数 1/℃	3.5×10^{-5}	3.8×10^{-5}	4.0×10^{-5}	3.9×10^{-5}	3.6×10^{-5}
熱変形温度 ℃	240	250	240	240	170

【0019】実施例は、比較例と比較し、低収縮率であることはもとより高温における加熱寸法安定性が高位に優れており、その優位性は明らかである。例えば、実施例2と比較例2では、エポキシ樹脂の軟化点とマイカ粉のフレーク径の違いだけであるが、その差は顕著である。

【0020】

40 【発明の効果】このように本発明に従えば、従来得られなかった加熱寸法安定性(230℃、24時間)0.05%以下をアフターベーキングすることなしに実現することができるとともに、充分な強度、電気絶縁性を有しているため、自動車、電気分野において整流子あるいは集電環を成形するのに好適である。